

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/033560 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09B 67/28, 67/38
- (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl  
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,  
68165 Mannheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010965
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,  
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Oktober 2003 (02.10.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 46 209.7 4. Oktober 2002 (04.10.2002) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HEES, Ulrike ✓  
[DE/DE]; C2, 20, 68159 Mannheim (DE). KLUGE,  
Michael [DE/DE]; Erfurter Ring 52, 67071 Ludwigshafen  
(DE). ALBERT, Bernhard [DE/DE]; Neuburgerstr. 8,  
67157 Wachenheim (DE). HEISLER, Heinz [DE/DE];  
Leistadter Str. 1, 67227 Frankenthal (DE). FUNKE, Frank ✓  
[DE/DE]; Neustadter Ring 96, 67067 Ludwigshafen (DE).  
SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Str. 1,  
67227 Frankenthal (DE). WERNER, Jürgen [DE/DE];  
Salinenstr. 53, 67098 Bad-Dürkheim (DE).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DYESTUFF PREPARATIONS

(54) Bezeichnung: FARBSTOFFZUBEREITUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to dyestuff preparations, comprising, based on the weight of the preparation, a) 0.1 to 30 wt. % of one or several anthraquinone, quinophthalone or azo dyes which are free of ionic groups as component (A), b) 0.1 to 20 wt. % of a dispersing agent, based on a naphthalenesulphonic acid/formaldehyde condensation product with a mean molecular weight of at least 11,000 g/mol as component (B), c) 0.1 to 90 wt. % of one or several mono- or polyalcohols as component (C), d) 0 to 5 wt. % of conventional adjuncts as component (D) and e) optionally water to make up to 100 wt. %.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Farbstoffzubereitungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, a) 0,1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Anthrachinon-, Chinophthalon- oder Azofarbstoffe, die frei sind von ionischen Gruppen, als Komponente (A), b) 0,1 bis 20 Gew.-% eines Dispergiermittels auf Basis eines Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 11 000 g/mol, als Komponente (B), c) 0,1 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer ein- oder mehrwertiger Alkohole als Komponente (C), d) 0 bis 5 Gew.-% üblicher Hilfsmittel als Komponente (D), und e) gegebenenfalls Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

WO 2004/033560 A1

---

## Farbstoffzubereitungen

---

5

Die Erfindung betrifft Farbstoffzubereitungen und deren Verwendung, insbesondere für den Ink-Jet-Druck.

10 Aus DE-A 197 52 333 sind Farbstoffpräparationen bekannt, die für den Ink-Jet-Druck Verwendung finden. Diese enthalten als polymere Dispergiermittel spezielle Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate, wie sie aus US 5,186,846 bekannt sind.

Den bekannten polymeren Dispergiermitteln auf Basis von Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, die in Farbstoffzubereitungen für den Ink-Jet-Druck Verwendung finden, ist das relativ geringe mittlere Molekulargewicht von ca. 2000 bis 9000 g/mol gemeinsam.

Viele der bekannten Dispergiermittel sind schlecht biologisch abbaubar. Leicht biologisch abbaubare Dispergiermittel sind die aus US 5,186,846 bekannten Dispergiermittel auf Basis von Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten.

25 Ferner sind die Auswirkung des Dispergiermittels auf die resultierende Färbung bzw. den Druck zu beachten. Viele der Dispergiermittel des Standes der Technik sind nicht farbneutral und färben das bedruckte Gewebe an. Die aus dem Stand der Technik bekannten, biologisch abbaubaren Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte bewirken beispielsweise eine deutliche Anfärbung von bedrucktem Polyestergewebe.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Farbstoffzubereitungen für den Druck, insbesondere den Ink-Jet-Druck, bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Insbesondere sollen die darin enthaltenen Dispergiermittel aus dem Abwasser eliminierbar sein, sich beim Drucken farbneutral verhalten und stabile Farbstoffdispersionen bilden. Die Dispergiermittel sollen sich mit den üblichen Hilfsmitteln (Additiven) formulieren lassen.

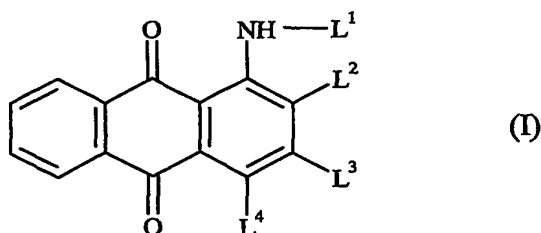
Gelöst wird die Aufgabe durch Farbstoffzubereitungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung,

- a) 0,1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Anthrachinon-, Chinophthalon- oder Azofarbstoffe, die frei sind von ionischen Gruppen, als Komponente (A),
- b) 0,1 bis 20 Gew.-% eines Dispergiermittels auf Basis eines Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 11 000 g/mol, als Komponente (B),
- c) 0,1 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer ein- oder mehrwertiger Alkohole als Komponente (C),
- d) 0 bis 5 Gew.-% üblicher Hilfsmittel als Komponente (D), und
- e) gegebenenfalls Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

Darüber hinaus wird die Aufgabe gelöst durch die Verwendung der Farbstoffzubereitungen in Ink-Jet-Druckverfahren und anderen Färbe- oder Druckverfahren.

Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen 0,1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Anthrachinon-, Chinophthalon- oder Azofarbstoffe, die frei von ionischen Gruppen sind.

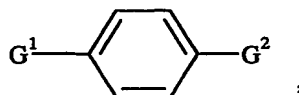
Geeignete Anthrachinonfarbstoffe, die frei von ionischen Gruppen sind, gehorchen z.B. der Formel I



worin

- $L^1$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl oder gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl,
- $L^2$  und  $L^3$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, gegebenenfalls durch Phenyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylphenyl substituiertes  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy, gegebenenfalls durch Phenyl

substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylthio, Halogen, Hydroxyphenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyphenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonyl oder einen Rest der Formel

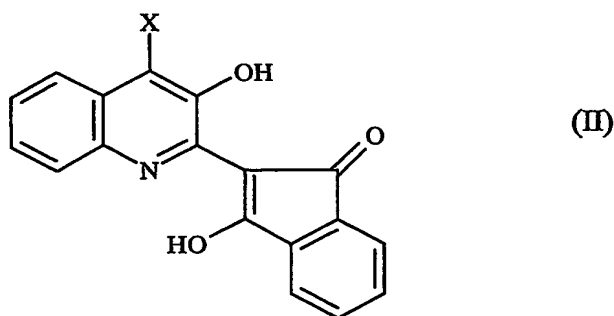


5

worin G<sup>1</sup> für Sauerstoff oder Schwefel und G<sup>2</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Monoalkylsulfamoyl, dessen Alkylkette durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, stehen, und

10 L<sup>4</sup> gegebenenfalls durch Phenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylphenyl substituiertes Amino, Hydroxy oder gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylthio bedeuten.

15 Geeignete Chinophthalonfarbstoffe, die frei von ionischen Gruppen sind, gehorchen z.B. der Formel II



in der X Wasserstoff, Chlor oder Brom bedeutet.

20

Alle in der obengenannten Formel I auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

25

Wenn in der obengenannten Formel I substituierte Alkylgruppen auftreten, so weisen sie in der Regel 1 oder 2 Substituenten auf.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Phenylgruppen auftreten, so weisen sie in der Regel 1 bis 3, vorzugsweise 1 oder 2, Substituenten auf.

Es folgt eine beispielhafte Aufzählung von Resten, wie sie in Formel I definiert sind.

Alkylreste sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl oder Isodecyl (die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl und Isodecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen – vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, Vol. A 1, Seiten 290 bis 293, sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 285).

Phenylreste sind z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-Isopropylphenyl, 2-, 3- oder 4-Butylphenyl, 2,3-, 2,4- oder 2,6-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2,3-, 2,4- oder 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Fluorphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Bromphenyl oder 2-, 3- oder 4-Nitrophenyl.

Alkylthio- und Phenylthioester sind z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, Pentylthio, Hexylthio, Heptylthio, Octylthio, Isooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Nonylthio, Isononylthio, Decylthio, Isodecylthio, Benzylthio oder 1- oder 2-Phenylethylthio.

Alkoxyreste sind z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, tert-Pentyloxy, Hexyloxy, 2-Methylpentyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Isooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Nonyloxy, Isononyloxy, Decyloxy, Isodecyloxy, Benzyloxy oder 1- oder 2-Phenylethoxy.

Halogen ist z.B. Fluor, Chlor oder Brom.

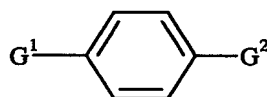
Alkoxycarbonylreste sind z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl, sec-Butoxycarbonyl, Pentyloxycarbonyl, Isopentyloxycarbonyl, Neopentyloxycarbonyl oder Hexyloxycarbonyl.

Alkanoylreste sind z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl oder Hexanoyl.

Sulfamoylreste sind z.B. Methylsulfamoyl, Ethylsulfamoyl, Propylsulfamoyl, Isopropylsulfamoyl, Butylsulfamoyl, Pentylsulfamoyl, Hexylsulfamoyl, Heptylsulfamoyl, Octylsulfamoyl, 2-Ethylsulfamoyl, 2-Methoxyethylsulfamoyl, 2-Ethoxyethylsulfamoyl,

3,6-Dioxaheptylsulfamoyl, 3,6-Dioxaoctylsulfamoyl, 4,8-Dioxanonylsulfamoyl, 3,7-Dioxaoctylsulfamoyl, 3,7-Dioxanonylsulfamoyl, 4,7-Dioxaoctylsulfamoyl, 4,7-Dioxanonylsulfamoyl oder 4,8-Dioxadecylsulfamoyl.

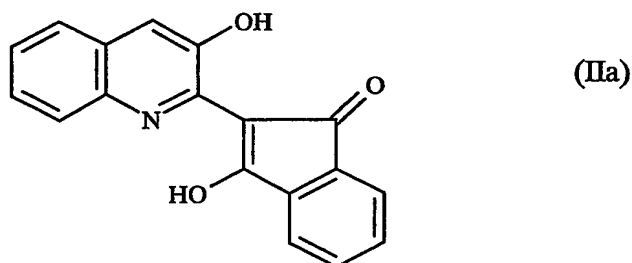
- 5 Bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, enthaltend einen oder mehrere Anthrachinonfarbstoffe der Formel I, in der L<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Phenyl und L<sup>4</sup> Hydroxy, Amino oder gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Phenylamino bedeuten.
- 10 Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, enthaltend einen oder mehrere Anthrachinonfarbstoffe der Formel I, in der L<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Acetyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl oder einen Rest der Formel



- 15 bedeutet, worin G<sup>1</sup> und G<sup>2</sup> jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, dabei steht G<sup>1</sup> insbesondere für Sauerstoff und G<sup>2</sup> insbesondere für Wasserstoff.

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, enthaltend den Chinophthalonfarbstoff der Formel IIa

20



- Bei den Farbstoffen der Formel I und II handelt es sich im allgemeinen um bekannte Farbstoffe. Die Anthrachinonfarbstoffe der Formel I sind beispielsweise in K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. III, Seiten 391 bis 413, Academic Press, New York, London, 1970, beschrieben. Die Chinophthalonfarbstoffe der
- 25 Formel II sind z.B. in der EP-A-83 553 oder der dort zitierten Literatur beschrieben.

Bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, in denen 99 % der in der Zubereitung enthaltenen Farbstoffteilchen kleiner sind als 1 mm.

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, die solche Farbstoffe aus der Anthrachinon- oder Chinophthalonreihe enthalten, deren Sublimationstemperatur 140 bis 300°C beträgt.

- 5 Geeignete Mono- oder Polyazofarbstoffe sind an sich bekannt und in großer Zahl beschrieben, z.B. in K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. VI, Academic Press, New York, London, 1972.

10 Von besonderer Bedeutung sind Azofarbstoffe, insbesondere Monoazofarbstoffe, mit einer Diazokomponente, die sich von einem Anilin oder von einem fünfgliedrigen aromatischen heterocyclischen Amin ableitet, das ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, im heterocyclischen Ring aufweist und durch einen Benzol-, Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann.

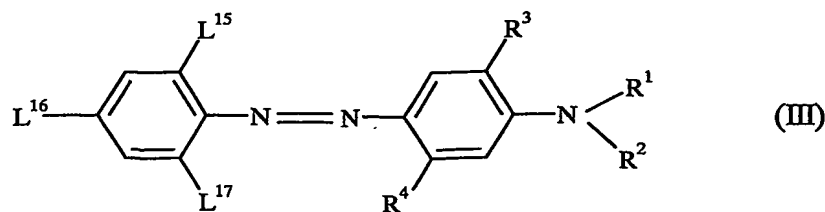
- 15 Wichtige Monoazofarbstoffe sind beispielsweise solche, deren Diazokomponente sich z.B. von einem Anilin oder von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Furan-, Thiophen-, Pyrazol-, Imidazol-, Oxazol-, Isoxazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Oxadiazol-, Thiadiazol-, Benzofuran-, Benzthiophen-, Benzimidazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder  
20 Thienothiazolreihe ableitet.

Besonders zu nennen sind solche Diazokomponenten, die von einem Anilin oder von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Thiophen-, Pyrazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Thiadiazol-, Benzthiophen-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-,  
25 Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazolreihe stammen.

Von Bedeutung sind weiterhin Azofarbstoffe, insbesondere Monoazofarbstoffe, mit einer Kupplungskomponente aus der Anilin-, Aminonaphthalin-, Aminothiazol-, Diaminopyridin- oder Hydroxypyridonreihe.

30

Besonders bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel III



worin

- 5       $L^{15}$  und  $L^{17}$       jeweils Cyano,  
          $L^{16}$                $C_1-C_6$ -Alkyl,  
          $R^1$  und  $R^2$       jeweils  $C_1-C_6$ -Alkyl,  
          $R^3$               Wasserstoff  $C_1-C_6$ -Alkyl oder  $C_1-C_6$ -Alkoxy und  
          $R^4$               Wasserstoff,  $C_1-C_6$ -Alkyl oder  $C_1-C_6$ -Alkanoylamino bedeuten.

10      Wie eingangs schon erwähnt, sind die Azofarbstoffe an sich bekannt und z.B. in Venkataraman (loc. cit.), in der EP-A-201 896, DE-A-3 108 077, US-A-4 843 153, GB-A-1 546 803, EP-A-535 490 oder EP-A-544 153 beschrieben oder können nach den dort genannten Methoden erhalten werden. Eine Zusammenstellung geeigneter Anthrachinon-, Chinophthalon- oder Azofarbstoffe findet sich beispielsweise im Colour Index sowohl unter Dispersionsfarbstoffen als auch unter Küpenfarbstoffen.

15

Beispiele für geeignete Anthrachinon-, Chinophthalon- oder Azofarbstoffe sind

- C.I. Vat Yellow 2, 3, 4, 5, 9, 10, 12, 22, 26, 33, 37, 46, 48, 49 und 50;
- 20    – C.I. Vat Orange 1, 2, 5, 9, 11, 13, 15, 19, 26, 29, 30 und 31;
- C.I. Vat Red 2, 10, 12, 13, 14, 16, 19, 21, 31, 32, 37, 41, 51, 52 und 61;
- C.I. Vat Violet 2, 9, 13, 14, 15, 17 und 21;
- 25    – C.I. Vat Blue 1 (C.I. Pigment Blue 66), 3, 5, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 25, 26, 29, 30, 31, 35, 41, 42, 43, 64, 65, 66, 72 und 74;
- C.I. Vat Green 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 13, 14, 17, 26, 29, 30, 31, 32, 33, 40, 42, 43, 44 und  
30    49;
- C.I. Vat Brown 1, 3, 4, 5, 6, 9, 11, 17, 25, 32, 33, 35, 38, 39, 41, 42, 44, 45, 49, 50, 55, 57, 68, 72, 73, 80, 81, 82, 83 und 84;
- 35    – C.I. Vat Black 1, 2, 7, 8, 9, 13, 14, 16, 19, 20, 22, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 36, 56, 57, 58, 63, 64 und 65;



Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen 0,1 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Dispergiermittel auf der Basis eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 11 000 g/mol.

5

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß als Dispergiermittel eingesetzten Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte ein mittleres Molekulargewicht von 11 000 bis 35 000, besonders bevorzugt von 11 000 bis 20 000 g/mol auf.

- 10 Im allgemeinen beträgt dabei der Anteil mit einem Molekulargewicht oberhalb von 11 000 g/mol von mindestens 5% bis höchstens 95%, bevorzugt von 10% bis 90%.

Als Dispergiermittel (B) sind Kondensationsprodukte mit einem Sulfonsäuregruppengehalt von maximal 40 Gew.-% bevorzugt.

15

Die Kondensationsprodukte (B) sind durch Sulfonieren von Naphthalin und anschließendes Kondensieren der gebildeten Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd erhältlich.

- 20 Bevorzugt werden die erfindungsgemäß eingesetzten Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte nach der folgenden allgemeinen Herstellvorschrift erhalten:

- 1 – 3 Gewichtsteile Naphtalin werden mit 1 – 3 Gewichtsteilen einer Schwefelsäure mit einer Konzentration von 85 – 100 Gew.-% oder Oleum mit einem Gehalt an freiem SO<sub>3</sub> von 2 bis 45 Gew.-% sulfoniert. Die Sulfonierung kann bei Temperaturen von 80 bis 190°C durchgeführt werden, die Reaktionszeiten betragen von 0,5 bis 10 Stunden. Bei der Sulfonierung können Hilfsmittel wie Borsäure anwesend sein, bevorzugt in einer Konzentration von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Schwefelsäure bzw. Oleum. Nach der Sulfonierung wird das Reaktionsgemisch mit 0,5 bis 2 Teilen Wasser verdünnt und anschließend mit 0,3 bis 1,8 Teilen wässriger Formaldehyd-Lösung mit einer Konzentration von 20 bis 40 Gew.-% Formaldehyd bei einer Temperatur von 80 bis 180°C kondensiert. Das Kondensationsgemisch wird anschließend mit bis zu 0,5 Teilen Wasser verdünnt und mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4 bis 10 eingestellt. Das Kondensationsgemisch wird schließlich nochmals mit 0,5 Teilen Wasser verdünnt, mit Natronlauge und Kalkmilch versetzt und von ausfallendem CaSO<sub>4</sub> abfiltriert. Anschließend wird der pH-Wert auf einen Wert zwischen 4 und 10 eingestellt. Zum Schluss wird mit Wasser die Endkonzentration von 15 bis 50 Gew.-% Trockengehalt eingestellt.

Nach dieser Herstellvorschrift wird ein Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit dem gewünschten Molekulargewicht erhalten.

5 Als Komponente (C) enthalten die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen 0,1 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer ein- oder mehrwertiger Alkohole.

10 Geeignete ein- oder mehrwertige Alkohole sind in der Regel Alkanmono- oder -polyole, insbesondere Polyole, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome und bis zu 4, vorzugsweise 2 bis 4, alkoholische Hydroxygruppen aufweisen. Beispielfhaft sind zu nennen Ethan-1,2-diol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Glycerin, Pentan-1,2,5-triol oder Hexan-1,2,6-triol, 1,2-Hexandiol, 1,2-Pentandiol.

15 Darüber hinaus können die Farbstoffzubereitungen, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, eines Polyalkylenglykols enthalten.

20 Geeignete Polyalkylenglykole, die in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen enthalten sein können, sind insbesondere Polyethylen- oder Polypropylenglykole, die beispielsweise ein mittleres Molekulargewicht von 100 bis 1000, vorzugsweise 100 bis 600 und insbesondere ca. 400 aufweisen. Gegebenenfalls können auch Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere zur Anwendung gelangen.

25 Bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, die jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Anthrachinon-, Chinophthalon- oder Azofarbstoffe als Komponente (A), 0,5 bis 20 Gew.-% der Dispergiermittel (B) und 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer ein- oder mehrwertiger Alkohole als Komponente (C) enthalten.

30 Als Komponente (D) können die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen übliche Hilfsmittel, wie Konservierungsmittel, Antioxidantien, Schaumverhinderungsmittel, Tenside oder Mittel zur Regulierung der Viskosität enthalten. Diese Mittel sind an sich bekannt und handelsüblich. Wenn diese Mittel in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen zugegen sind, beträgt ihre Gesamtmenge bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung.

35

In bevorzugten Farbstoffzubereitungen sind Tenside zur Reduzierung der

Oberflächenspannung und zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens im Tintenkopf enthalten.

5 Bevorzugte Farbstoffzubereitungen enthalten Tenside auf der Basis von ethoxylierten oder propoxylierten Fett- oder Oxoalkoholen, Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockcopolymeren, Ethoxylaten von Ölsäure oder Alkylphenolen, Alkylphenoethersulfaten, Alkylpolyglycosiden, Alkylphosphonaten, Alkylphenylphosphonaten, Alkylphenylphosphaten oder Alkindiolen.

10 Selbstverständlich beträgt die Summe der Bestandteile in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen jeweils 100 Gew.-%. Sofern die Summe der Bestandteile der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen einen Wert ergibt, der kleiner als 100 Gew.-% ist, ist der restliche Bestandteil in der Regel Wasser (Komponente E).

15 Üblicher Weise beträgt der Wassergehalt von erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen, die als Drucktinten verwendet werden, 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Farbstoffzubereitungen.

20 Die Oberflächenspannung der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen beträgt in der Regel 20 bis 70 Nm/m, vorzugsweise 25 bis 60 Nm/m.

Die Viskositäten der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen beträgt in der Regel 2 bis 300 mPa s, vorzugsweise 2 bis 150 mPa s.

25 Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen liegt im allgemeinen bei 5 bis 11, vorzugsweise 6 bis 10.

Die Herstellung der neuen Farbstoffzubereitungen erfolgt auf an sich bekanntem Weg. So kann man den Farbstoff, beispielsweise in Form eines Presskuchens, zusammen mit dem  
30 Dispergiermittel, dem ein- oder mehrwertigen Alkohol und gegebenenfalls Polyalkylenglykol in Gegenwart von Wasser mischen und in einer geeigneten Apparatur vordispersieren. Die resultierende Mischung kann dann in einer Mühle behandelt werden, um die gewünschte Größe der Farbstoffteilchen einzustellen. Schließlich kann man die  
35 Endeinstellung vornehmen, indem man noch entsprechende Mengen Wasser, gegebenenfalls Polyalkylenglykol und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel zusetzt und nach dem Mischen mittels eines Siebs, vorzugsweise mit einer Porengröße von 1 mm, filtriert.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen eignen sich in vorteilhafter Weise als Tinten im Ink-Jet-Verfahren sowie für den Sublimations-Transferdruck.

5 Beim Ink-Jet-Verfahren (Tintenstrahldruck-Verfahren) verwendet man üblicherweise wässrige Tinten, die in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht werden. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepresst und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt  
10 gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23 bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrieben.

15 Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen als Tinten für das Bubble-Jet-Verfahren oder für das Verfahren mittels eines piezoelektrischen Kristalls.

20 Geeignete Substrate für das Ink-Jet-Verfahren sind neben Papier auch die im folgenden aufgeführten Trägermaterialien.

Geeignete Träger sind insbesondere textile Materialien, z.B. Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware oder Non-wovens aus Polyester, modifiziertem Polyester, z.B. anionisch modifiziertem Polyester, Mischgewebe von Polyester mit Cellulose, Baumwolle,  
25 Viskose oder Wolle, Polyamid, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen oder Polyvinylchlorid, Polyestertermikrofasern oder auch mit Kunststoffen beschichtete Träger, wie Metallfolien, Glas oder Keramik.

30 Die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen eignen sich besonders gut für den Druck auf Textil. Das Substrat ist dabei, abhängig von der Farbstoffklasse (Küpenfarbstoff, Dispersionsfarbstoff oder eine Mischung derselben), Baumwolle, Viscose, Polyester oder ein Mischgewebe aus Baumwolle oder Viscose und Polyester. Der Druck kann direkt oder indirekt im Sublimationstransferdruck erfolgen.

35 Beim Sublimationstransferdruck wird ein Muster zunächst auf einem Zwischenträger vorgebildet und anschließend durch Hitzeeinwirkung auf einen Träger übertragen. Der Farbstoff kann sowohl beim Transfer selbst als auch in einem anschließenden Fixier- und

Nachbehandlungsprozess fixiert werden. Dieses Verfahren ist allgemein bekannt und z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Band A26, Seiten 499 bis 501, beschrieben.

- 5 Die neuen Farbstoffzubereitungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Ink-Jet-Verfahren zu keiner Verstopfung der Düsen führen. Weiterhin erhält man bei ihrer Anwendung streifenfreie Drucke.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

10

### Beispiele

- Dispergiermittel 1, 2 und 3 sind kommerzielle Dispergiermittel, wie sie auf dem Markt erhältlich sind. Dispergiermittel 1 ist ein Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-  
15 Kondensationsprodukt, welches ein mittleres Molekulargewicht von ca. 6000 aufweist. Dispergiermittel 2 ist eine wässrige Lösung eines Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt, welches ebenfalls ein mittleres Molekulargewicht von ca. 6000 aufweist. Dispergiermittel 3 ist hingegen eine flüssige Formulierung eines Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes, welches ein mittleres  
20 Molekulargewicht von ca. 9000 g/mol aufweist.

- Das erfindungsgemäß eingesetzte Dispergiermittel 4 aus Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt ist eine flüssige Formulierung mit einem mittleren Molekulargewicht von 16 000 und einem Wirkstoffgehalt von 37%. Das  
25 erfindungsgemäße Dispergiermittel 5 ist eine Pulverformulierung mit einem mittleren Molekulargewicht von 18 000 g/mol und einem Wirkstoffgehalt von 79%. Darüber hinaus sind Dispergiermittel 4 und 5 zu mehr als 90% aus dem Abwasser eliminierbar.

### Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsbeispiele V1 bis V5

- 30 Dispergiereigenschaften der Dispergiermittel

Die Dispergiereigenschaften wurden anhand von Dispergiertests und Mahlversuchen ermittelt.

- 35 Die Dispergiereigenschaften der Dispergiermittel für Dispersionsfarbstoffe wurden nach dem folgenden Verfahren bestimmt:

100 ml Dispersion aus 0,5 g Palanil Scharlach und x g Dispergiemittel werden auf pH 5 eingestellt und 30 min unter dem Eigendruck bei 130°C gehalten. Anschließend wird auf 63°C abgekühlt und bei dieser Temperatur die resultierende Suspension über einen Blaubandfilter abfiltriert. Der beobachtbare Rückstand wird anschließend visuell bewertet.

5

Beispiel	Komponente	Einsatzmenge / Wirkung		Einsatzmenge / Wirkung		Einsatzmenge / Wirkung	
		g/l		g/l		g/l	
V 1	Dispergiemittel 1			1	Mäßig	2	Gut
V 2	Dispergiemittel 2			2	Mäßig	4	Gut
V 3	Dispergiemittel 3			2	Mäßig	4	Gut
1	Dispergiemittel 4			2	Gut	4	Sehr gut
2	Dispergiemittel 5	0,5	Mäßig	1	Gut	2	Sehr gut

Es zeigt sich, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Dispergiemittel 4 und 5 ein deutlich besseres Dispergierverhalten aufweisen als die kommerziellen Vergleichsprodukte.

Die Dispergiereigenschaften der Dispergiemittel für Küpenfarbstoffe wurden nach dem folgenden Verfahren bestimmt:

10

100 ml Stammküpe bestehend aus 0,5 g/l Indanthren Brillantviolett RRN, 12 ml/l Natronlauge (38°Bé) und 4 g/l Natriumdithionit (100%) werden x g Dispergiemittel zugesetzt. Anschließend wird unter Rühren 5 ml 6 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung zugegeben und ca. 1 min gerührt. Ein Weißbandfilter (Schleicher & Schüll, 90 mm Durchmesser, No. 300109) wird auf die offene Seite eines Becherglases gelegt und 1 ml der erhaltenen Flotte wird in die Mitte des Filters mit einer Pipette aufgetropft. Man lässt dann an der Luft trocknen und beurteilt das Fließbild. Schlechte Dispergiemittel weisen deutliche Agglomerationen auf, gute hingegen zeigen einen deutlichen Fluss fein dispergierter, reoxidierter Küpenpigmente über das Filterpapier.

15

20

Beispiel	Komponente	Einsatzmenge / Wirkung		Einsatzmenge / Wirkung		Einsatzmenge / Wirkung	
		g/l		g/l		g/l	
V4	Dispergiemittel 1	0,5	Mäßig	1	Gut	2	Gut
V5	Dispergiemittel 2	1	Mäßig	2	Gut	4	Sehr gut
3	Dispergiemittel 4	0,5	Mäßig	1	Gut	2	Sehr gut
4	Dispergiemittel 5	0,5	Mäßig	1	Gut	2	Sehr gut

Auch hier ist deutlich zu sehen, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Dispergiermittel 4 und 5 die deutlich besseren Dispergiereigenschaften aufweisen.

### Beispiel 5

#### 5 Beurteilung des Anschmutzungsverhaltens durch Dispergiermittel

5 g Polyestergewebe wurde 60 Min bei 130°C in einer blinden Färbeflotte enthaltend 5 g/l des zu prüfenden Dispergiermittels, Essigsäurepuffer zur Einstellung des pH-Wertes auf 4,5 im Flottenverhältnis 1:20 gefärbt. Anschließend wurde mit VE-Wasser gespült, das  
10 Textil getrocknet und das Anschmutzungsverhalten visuell beurteilt.

Hilfsmittel	Beurteilung
Dispergiermittel 1	Gut
Dispergiermittel 2	Gut
Dispergiermittel 3	Schlecht
Dispergiermittel 4	Gut
Dispergiermittel 5	Gut

Die erfindungsgemäß eingesetzten Dispergiermittel 4 und 5 schneiden bezüglich des Anschmutzungsverhaltens mindestens ebenso gut ab wie die Dispergiermittel des Standes der  
15 Technik.

### Beispiel 6

#### Mahlverhalten von Dispergiermittel 4 im Vergleich zu Dispergiermittel 3

20 15 g Disperse Rot 60, 7,5 g Polyethylenglykol (mittleres Molekulargewicht 400 g/mol), 15 g Dispergiermittel 3 bzw. Dispergiermittel 4, 0,4 g 50 gew.-%ige Lösung von Glutardialdehyd und 0,5 g 47 gew.-%ige Lösung von Tetramethylolacetylendiharnstoff werden mit Wasser zum Gesamtgewicht von 100 g aufgefüllt und in einer Mühle angeteigt. Danach wird der pH-Wert mit 0,5 Teilen Triethanolamin auf 8,5 gestellt. Anschließend  
25 wird die Mischung in einer Rührwerkskugelmühle gemahlen. Die Teilchengröße nach definiertem Energieeintrag der Mühle wird bestimmt und verglichen.

kWh/t	Dispergiermittel 3		Dispergiermittel 4	
	x50	x16	x50	x16
2000	0,52	1,00		
3000	0,44	0,87	0,37	0,74
4000	0,39	0,77	0,35	0,69
5000	0,36	0,71	0,33	0,66

Dabei bedeuten x50 bzw. x16, dass 50% bzw. 16% der Teilchen eine Teilchengröße oberhalb des angegebenen Wertes aufweisen. Aus obiger Tabelle ist der Mahlfortschritt zu erkennen. Es ist deutlich zu sehen, dass mit Dispergiermittel 4 ein deutlich besseres Mahlergebnis erhalten wird als mit Dispergiermittel 3.

### Beispiel 7

#### Herstellung und Test der Mixkomponente

In einem Dissolver wurden 15,0 g Disperse Rot 60, 6,13 g Polyethylenglykol (mittleres Molekulargewicht 400 g/mol), 33,0 g erfindungsmäßig eingesetztes Dispergiermittel 4, 0,4 g 50 gew.-%ige wässrige Lösung von Glutardialdehyd, 0,5 g 4 gew.-%ige wässrige Lösung von Tetramethylolacetylendiharnstoff und 0,5 g Triethanolamin vermischt und mit 3556 g vollentsalztem Wasser aufgefüllt. Diese Mischung wurde für circa 5 Stunden in einer Kugelmühle (Firma Molynex) vermahlen, bis der maximale Teilchendurchmesser 1  $\mu\text{m}$  betrug. 10 g der Mixkomponente wurden 14 Tage auf 60°C erwärmt, wobei eine Abtrennung von Dispersionsfarbstoff aus der Dispersion bzw. ein Teilchenwachstum nicht beobachtet werden konnte.

### Beispiel 8

#### Herstellung einer Tinte

In einem Becherglas wurden 40 g der jeweiligen Mixkomponente mit 30 g Glycerin, 10 g Polyethylenglykol (mittleres Molekulargewicht 400 g/mol), 0,4 g Heptamethyltrisiloxanallylalkoxylat-Copolymer und 119,6 g vollentsalztes Wasser vermischt. Die so erhaltene Tinte wurde mit einem Piezokopfdruker EPSON 3000 Stylus Color auf DIN A3-Papier gedruckt. Es wurden Drucke mit vorzüglicher Schärfe der Linien erhalten. Auch nach 40 Blatt Papier war keine Düse ausgefallen, desgleichen nicht nach 10 m<sup>2</sup> Druck im Dauerbetrieb. Die Laufeigenschaften der Tinte sind exzellent. Die Drucktests wurden nach 5 Tagen Stehen der Tinte bei 60°C wiederholt, auch in diesem Fall wurde ein



einwandfreies Druckbild und Laufverhalten beobachtet. Nach Lagerung der Tinte für 21 Tage bei 60°C konnte keine Abtrennung von Dispersionsfarbstoff aus der Dispersion und kein Teilchenwachstum beobachtet werden. Die Oberflächenspannung der Tinte betrug 34 mN/m, die Viskosität 3,6 mPa s.

5

Gleich gute Ergebnisse werden z.B. erhalten mit Tinten auf der Basis von Disperse Blau 72, Disperse Blau 332, Disperse Blau 359, Disperse Gelb 54, Disperse Blau 60, Disperse Blau 77, Disperse Blau 73, Disperse Rot 86, Disperse Rot 91, Disperse Rot 92, Solvent Gelb 163, Disperse Rot 277, Disperse Orange 44, Disperse Gelb 198, Disperse Rot 279, Vat Rot 41, Vat Blau 1, Vat Blau 5, und Vat Gelb 46.

10

### Patentansprüche

- 5 1. Farbstoffzubereitungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung,
- 10 a) 0,1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Anthrachinon-, Chinophthalon- oder Azofarbstoffe, die frei sind von ionischen Gruppen, als Komponente (A),
- b) 0,1 bis 20 Gew.-% eines Dispergiermittels auf Basis eines Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 11 000 g/mol, als Komponente (B),
- 15 c) 0,1 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer ein- oder mehrwertiger Alkohole als Komponente ©,
- d) 0 bis 5 Gew.-% üblicher Hilfsmittel als Komponente (D), und
- e) gegebenenfalls Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.
- 20 2. Farbstoffzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil von Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit einem Molekulargewicht von mindestens 11 000 g/mol von 10% bis 95% beträgt.
- 25 3. Verwendung von Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1 oder 2 als Tinten für den Ink-Jet-Druck.
4. Verwendung von Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1 oder 2 für den Sublimationstransferdruck.
- 30 5. Verwendung von Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1 oder 2 zum Bedrucken von textilen Substraten.
6. Verfahren zum Bedrucken textiler Substrate nach dem Ink-Jet-Druck-Verfahren unter Verwendung von Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1 oder 2.
- 35 7. Die nach dem Verfahren gemäß Anspruch 6 erhältlichen bedruckten textilen Substrate.
8. Verfahren zum Bedrucken textiler Substrate nach dem Sublimationstransferdruck-Verfahren unter Verwendung von Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1 oder 2.

9. Die nach dem Verfahren gemäß Anspruch 8 erhältlichen bedruckten textilen Substrate.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10965

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09B67/28 C09B67/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99 28397 A (SIEMENSMEYER KARL ; BASF AG (DE); SIEGEL BERND (DE); HERRMANN MANFR) 10 June 1999 (1999-06-10) page 4, line 42 -page 7, line 4 & DE 197 52 333 A 27 May 1999 (1999-05-27) cited in the application	1-9
Y	EP 0 463 401 A (BASF AG) 2 January 1992 (1992-01-02) page 3 -page 4 & US 5 186 846 A 16 February 1993 (1993-02-16) cited in the application	1-9
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2004

Date of mailing of the international search report

26/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/10965

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198536 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A93, AN 1985-219364 XP002269878 &amp; JP 60 139329 A (SANYO KOKUSAKU PULP CO), 24 July 1985 (1985-07-24) abstract</p>	1-9
A	<p>WO 97 46623 A (BASF AG ;HALDER UWE (DE); LEITER HERBERT (DE); SIEGEL BERND (DE)); 11 December 1997 (1997-12-11) page 6, paragraph 2</p>	1-9
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199344 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1993-348635 XP002269879 &amp; JP 05 255626 A (KANEBO LTD), 5 October 1993 (1993-10-05) abstract</p>	1-3,5-7
A	<p>US 5 508 389 A (MISCHKE PETER ET AL) 16 April 1996 (1996-04-16) column 3, line 31 - line 34</p>	1
A	<p>US 4 370 144 A (SKELLY JAMES K ET AL) 25 January 1983 (1983-01-25) claims</p>	1,3
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198536 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1985-219363 XP002269880 &amp; JP 60 139328 A (SANYO KOKUSAKU PULP CO), 24 July 1985 (1985-07-24) abstract</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10965

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9928397	A	10-06-1999	DE 19752333 A1 AU 1233399 A DE 59808302 D1 WO 9928397 A1 EP 1034227 A1 JP 2001525443 T US 6607565 B1	27-05-1999 16-06-1999 12-06-2003 10-06-1999 13-09-2000 11-12-2001 19-08-2003
EP 0463401	A	02-01-1992	DE 4018873 A1 AT 128043 T DE 59106508 D1 DK 463401 T3 EP 0463401 A2 ES 2076411 T3 JP 3354948 B2 JP 4250840 A US 5186846 A	19-12-1991 15-10-1995 26-10-1995 06-11-1995 02-01-1992 01-11-1995 09-12-2002 07-09-1992 16-02-1993
JP 60139329	A	24-07-1985	NONE	
WO 9746623	A	11-12-1997	DE 19622485 A1 DE 19647600 A1 DE 19650251 A1 AU 3168597 A DE 59707873 D1 WO 9746623 A1 EP 0912638 A1 JP 2000511954 T TW 462980 B US 6117224 A	11-12-1997 20-05-1998 10-06-1998 05-01-1998 05-09-2002 11-12-1997 06-05-1999 12-09-2000 11-11-2001 12-09-2000
JP 5255626	A	05-10-1993	NONE	
US 5508389	A	16-04-1996	DE 4030580 A1 BR 9106904 A DE 59104558 D1 WO 9206140 A1 EP 0550486 A1 ES 2071330 T3 JP 8016197 B JP 6500353 T MX 9101252 A1 PT 99039 A TR 26431 A	02-04-1992 20-07-1993 23-03-1995 16-04-1992 14-07-1993 16-06-1995 21-02-1996 13-01-1994 04-05-1992 31-08-1992 15-03-1995
US 4370144	A	25-01-1983	AU 4145678 A CA 1124457 A1 DE 2848447 A1 FR 2408681 A1 GB 2010338 A ,B IT 1157702 B JP 54073981 A JP 57004742 B	17-05-1979 01-06-1982 17-05-1979 08-06-1979 27-06-1979 18-02-1987 13-06-1979 27-01-1982
JP 60139328	A	24-07-1985	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10965

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C09B67/28 C09B67/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 99 28397 A (SIEMENSMEYER KARL ; BASF AG (DE); SIEGEL BERND (DE); HERRMANN MANFR) 10. Juni 1999 (1999-06-10) Seite 4, Zeile 42 -Seite 7, Zeile 4 & DE 197 52 333 A 27. Mai 1999 (1999-05-27) in der Anmeldung erwähnt	1-9
Y	EP 0 463 401 A (BASF AG) 2. Januar 1992 (1992-01-02) Seite 3 -Seite 4 & US 5 186 846 A 16. Februar 1993 (1993-02-16) in der Anmeldung erwähnt	1-9
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ketterer, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 198536  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A93, AN 1985-219364  XP002269878  &amp; JP 60 139329 A (SANYO KOKUSAKU PULP CO),  24. Juli 1985 (1985-07-24)  Zusammenfassung</p>	1-9
A	<p>WO 97 46623 A (BASF AG ;HALDER UWE (DE);  LEITER HERBERT (DE); SIEGEL BERND (DE);)  11. Dezember 1997 (1997-12-11)  Seite 6, Absatz 2</p>	1-9
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 199344  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A23, AN 1993-348635  XP002269879  &amp; JP 05 255626 A (KANEBO LTD),  5. Oktober 1993 (1993-10-05)  Zusammenfassung</p>	1-3,5-7
A	<p>US 5 508 389 A (MISCHKE PETER ET AL)  16. April 1996 (1996-04-16)  Spalte 3, Zeile 31 - Zeile 34</p>	1
A	<p>US 4 370 144 A (SKELLY JAMES K ET AL)  25. Januar 1983 (1983-01-25)  Ansprüche</p>	1,3
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 198536  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A97, AN 1985-219363  XP002269880  &amp; JP 60 139328 A (SANYO KOKUSAKU PULP CO),  24. Juli 1985 (1985-07-24)  Zusammenfassung</p>	1



# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10965

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9928397	A	10-06-1999	DE 19752333 A1	27-05-1999
			AU 1233399 A	16-06-1999
			DE 59808302 D1	12-06-2003
			WO 9928397 A1	10-06-1999
			EP 1034227 A1	13-09-2000
			JP 2001525443 T	11-12-2001
			US 6607565 B1	19-08-2003
EP 0463401	A	02-01-1992	DE 4018873 A1	19-12-1991
			AT 128043 T	15-10-1995
			DE 59106508 D1	26-10-1995
			DK 463401 T3	06-11-1995
			EP 0463401 A2	02-01-1992
			ES 2076411 T3	01-11-1995
			JP 3354948 B2	09-12-2002
			JP 4250840 A	07-09-1992
			US 5186846 A	16-02-1993
JP 60139329	A	24-07-1985	KEINE	
WO 9746623	A	11-12-1997	DE 19622485 A1	11-12-1997
			DE 19647600 A1	20-05-1998
			DE 19650251 A1	10-06-1998
			AU 3168597 A	05-01-1998
			DE 59707873 D1	05-09-2002
			WO 9746623 A1	11-12-1997
			EP 0912638 A1	06-05-1999
			JP 2000511954 T	12-09-2000
			TW 462980 B	11-11-2001
			US 6117224 A	12-09-2000
JP 5255626	A	05-10-1993	KEINE	
US 5508389	A	16-04-1996	DE 4030580 A1	02-04-1992
			BR 9106904 A	20-07-1993
			DE 59104558 D1	23-03-1995
			WO 9206140 A1	16-04-1992
			EP 0550486 A1	14-07-1993
			ES 2071330 T3	16-06-1995
			JP 8016197 B	21-02-1996
			JP 6500353 T	13-01-1994
			MX 9101252 A1	04-05-1992
			PT 99039 A	31-08-1992
			TR 26431 A	15-03-1995
US 4370144	A	25-01-1983	AU 4145678 A	17-05-1979
			CA 1124457 A1	01-06-1982
			DE 2848447 A1	17-05-1979
			FR 2408681 A1	08-06-1979
			GB 2010338 A ,B	27-06-1979
			IT 1157702 B	18-02-1987
			JP 54073981 A	13-06-1979
			JP 57004742 B	27-01-1982
JP 60139328	A	24-07-1985	KEINE	